熱電材料の設計指針の構築と 高性能熱電材料の創製

竹内恒博* 山本晃生** Swapnil Chetan Ghodke***

1. はじめに

化石燃料の枯渇やその燃焼に伴う地球温暖化ガス排出が深刻な社会問題として認識される中、排熱から電力を生み出すことができる熱電発電に関する注目が高まっている。安価で無害な元素から構成され、かつ、利用の難しい低温排熱から電力を生み出すことが可能な熱電発電素子が開発できれば、その波及効果は大きい。

キャリア濃度,移動度,有効質量を用いた半導体電気伝導理論では,放物線的なバンドを仮定しているために,典型的な熱電材料の高温物性を説明できない場合がある.高効率な熱電材料を開発するためには,キャリア濃度,移動度,有効質量を用いた半導体電気伝導理論を利用せずに,より詳細に電子構造を考慮するべきである.近年における電子構造計算手法や電子構造を解析する先端的実験手法の発展により,いかなる材料であっても,フェルミエネルギー近傍の電子構造を詳細に解析することが可能になってきている.キャリア濃度,移動度,有効質量といった"まるめた"因子に頼らずに,熱電材料を高性能化できる可能性が広がっていると言える.ノ

本稿では、線形応答理論を用いた簡単な数値シミュレーションから、熱電材料に必要とされる電子構造の条件を見いだした結果を紹介する。さらに、その結果に基づき、バンド計算の助けを借りつつ材料を探索することで、実際に、環境に負荷を与えない材料のみから構成され、比較的安価に作製可能であり、かつ、大きな無次元性能指数 (ZT>1.0) を示すシリサイド系熱電材料を開発した結果を示す。

2. 熱電材料の開発指針

金属や半導体における電子輸送現象は、一般的に、線形応答理論で記述される。線形応答理論を用いると、電気伝導度 σ 、ゼーベック係数S、電子熱伝導度 κ は、それぞれ、式(1)、式(2)、および、式(3)で記述される(1).

$$\sigma(T) = \int \sigma(\varepsilon, T) \left\{ -\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon \tag{1}$$

$$S(T) = -\frac{1}{\left|e\right|T} \frac{\int \sigma(\varepsilon, T) \left(\varepsilon - \mu\right) \left\{ -\frac{\partial f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon}{\int \sigma(\varepsilon, T) \left\{ -\frac{\partial f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon} \quad (2)$$

$$\kappa_{\rm el}(T) = \frac{1}{e^2 T} \int \sigma(\varepsilon, T) (\varepsilon - \mu)^2 \left\{ -\frac{\partial f_{\rm FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon - \frac{1}{e^2 T} \frac{\left\{ \int \sigma(\varepsilon, T) (\varepsilon - \mu) \left\{ -\frac{\partial f_{\rm FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon \right\}^2}{\int \sigma(\varepsilon, T) \left\{ -\frac{\partial f_{\rm FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon} \tag{3}$$

ここで、 $\sigma(\varepsilon, T)$ 、e、 $f_{FD}(\varepsilon, T)$ 、および μ は、それぞれ、スペクトル伝導度、電子の素電荷、フェルミ・ディラック分布関数、および、化学ポテンシャルを現している。スペクトル伝導度 $\sigma(\varepsilon, T)$ とは、エネルギー ε にある量子状態の電気伝導度への寄与を表しており、等方的な材料に対して緩和時間近似を用いた場合、 $\sigma(\varepsilon, T) = (e^2/3)N(\varepsilon) \ v^2(\varepsilon) \ \tau(\varepsilon, T)$ で記述される。なお、ここで用いた $N(\varepsilon)$ 、 $v(\varepsilon)$ 、 $\tau(\varepsilon, T)$

は、それぞれ電子状態密度、電子の群速度、緩和時間である

熱電発電素子の性能は、素子の中に使われている熱電材料が示す無次元性能指数 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ の増加関数であることが知られている $^{(2)}$. 熱は、電子と格子 $(フ_{7})$ に加え、様々な集団励起によって運ばれるが、一般的には、電子と格子以外の寄与は小さいことから、 $\kappa=\kappa_{\rm el}+\kappa_{\rm lat}$ と考えてよいで

Development of High-performance Thermoelectric Materials on the Basis of a Newly Constructed Guiding Principle; Tsunehiro Takeuchi*, Akio Yamamoto**, Swapnil Chetan Ghodke*** (*,**Toyota Technological Institute, Nagoya. ***Nagoya University, Nagoya)

Keywords: thermoelectrics, electronic structure, electron transport properties, thermal transport properties 2016年 4 月27日受理[doi:10.2320/materia.55.311]

^{*} 豊田工業大学;教授(〒468-8511 名古屋市天白区久方 2-12-1), JST: さきがけ研究員,名古屋大学:客員教授

^{**} 豊田工業大学;ポストドクトラル研究員

^{***} 名古屋大学;博士後期課程学生

あろう. この場合, 無次元性能指数 ZT を 2 つの因子の積の形に変形することができる.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_{\rm el}} \left(\frac{1}{1 + \kappa_{\rm lat} / \kappa_{\rm el}} \right) = A \cdot B \tag{4}$$

$$A = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_{\text{el}}}, B = \frac{1}{1 + \kappa_{\text{lat}}/\kappa_{\text{el}}}$$
 (5)

スペクトル伝導度 $\sigma(\varepsilon, T)$ と化学ポテンシャル μ がわかっていれば、式(1)~(3)を用いて $A=S^2\sigma T/\kappa_{\rm el}$ の値を計算することができる.

 $B=1/(1+\kappa_{\rm lat}/\kappa_{\rm el})$ は,電子熱伝導度と格子熱伝導度の比 $R=\kappa_{\rm lat}/\kappa_{\rm el}$ の減少関数となっている.しかも,その最大値は1である.この特徴から, $A\geq ZT$ の関係が得られる.すなわち, $\sigma(\varepsilon,T)$ と μ の組み合わせが与えられた場合,そこから一義的に計算されるAの値はZTの上限値を意味していると理解される.別の表現を用いると,ZT=mを実現するためには,A>mを示す材料を利用する必要があると言える(3)(4).

我々は、これまでに、縮退半導体の電子構造に対して、いくつかのモデルを用いて、A の値を計算してきた。図 1 に用いたスペクトル伝導度と計算の結果得られたA の値を示す。

全てのモデルに共通するが、化学ポテンシャル μ がバンドギャップ内に位置することで、また、バンド端から遠ざかるほど A の値は大きくなっている。また、スペクトル伝導度のバンド端近傍のエネルギー依存性が顕著なことも、大きな A を得るために重要であることもわかる。例えば、バン

ド端のエネルギーを $\varepsilon_{\text{edge}}$ とし,スペクトル伝導度を $\sigma(\varepsilon, T) = (\varepsilon - \varepsilon_{\text{edge}})^n$ で表した場合に,同じ化学ポテンシャルの条件において,n が大きいほど A が大きくなっている. さらに,バンドが複数存在することで,バンド端近傍におけるスペクトル伝導度のエネルギー依存性は顕著になり,A の値はさらに増大することもわかる.

 T_A を熱電材料が利用される温度とすると、上記のシミュレーション結果から、3 つの条件、(a) $10k_BT_A$ 以上の幅を有するバンドギャップで特付けられる縮退半導体であること、(b) バンド端から数 k_BT_A 程度離れたエネルギーにおいて状態密度にピークを有していること、(c) 複数のバンドが伝導に寄与すること、が高性能熱電材料の必要条件として抽出される(5). 条件(a) は電子ホール対の励起に伴う性能の低下を防ぐために必要である。条件(b) により、化学ポテンシャルの温度依存性を顕著になり、目的温度において、化学ポテンシャルの温度依存性を顕著になり、目的温度において、化学ポテンシャルがバンド内に位置することになる。条件(c) は、ゼーベックの値を通して、A の値を大きくすることに貢献する。(a) \sim (c) の条件を合わせ持つ材料を選定し、適切なキャリア濃度に調整することで、大きな A の値が得られることは間違いない。

上記の条件を満たす材料では、電子熱伝導度 κ_{el} を決定するエネルギー領域に、比較的大きな状態が存在することになることから、 κ_{el} が著しく小さくなることはない。さらに、(e) 複雑な結晶構造を有していること $^{(7)}$ 、(g) 格子振動の非調和性が顕著であること $^{(8)}$ 、のうち1つあるいは複数で特徴づけられる場

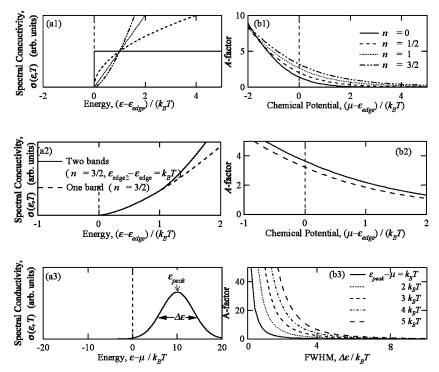


図 1 (a1)~(a3)スペクトル伝導度のモデルと,(b1)~(b3)それぞれのモデルから得られる A の値. モデル 1 と 2 では,化学ポテンシャルをパラメータとして計算している.また,モデル 3 では,ガウス関数の半値幅,ピークのエネルギーをパラメータとして計算した.4 を超える大きな A を得ることも十分に可能であることがわかる (4) .

合には、格子熱伝導度 κ_{lat} が極端に小さくなり、 $R = \kappa_{lat}/\kappa_{el}$ の低下を通して B の値が 1 に近づくことが予想される。(e) \sim (g) の条件が満たせなかったとしても、元素置換を有効活用すると、 κ_{lat} を低下させることが可能である。特に、軽元素のみからなる材料に対して、重元素を部分置換した場合、置換量が少なくても、フォノンの平均自由行程の低下を通して、格子熱伝導度は著しく低下することが報告されている $^{(9)(10)}$.

3. Al-Mn-Si 系 C54 相

前節にて説明した条件をもとに、我々は、安価で環境に優 しい合金系を探索し、 $Al_{32}Mn_{34}Si_{34}$ で得られる C54 相(Si_2Ti 構造, oF24)を選定した. C54 相は, A1 と Si が作り出す 2 次元的なハニカム構造(結晶面)の6角形の中心に Mn が位 置している. また、その面が複数層にわたり積層している構 造を有している. なお, 1層目に対して2層目を積層する位 置には3つの自由度があり、この自由度に関係して4層構 造を形成している. また, $\mathbf{2}$ に示したように, $(a)\mu$ 近傍 にバンドギャップを有している半導体であること, (b)状態 密度にピークを有すること、および、(c)バンド端近傍が複 数のバンドから構成されている特徴を有する. これらの特徴 を反映して、Al-Mn-Si 系 C54 相は、実際に、200 μVK⁻¹ を超える大きなゼーベック係数の絶対値を有し、ho<10mΩcm 低度の比較的小さな比抵抗により特徴付けられる. また、熱電材料の電子熱伝導度を実験値から正確に見積もる ことはそれほど容易ではないが、ビーデマン・フランツ則 $\kappa_{\mathrm{el}} = L_0 \sigma T$ を用いて電子熱伝導度を概算することで、大きな $A(\sim 4.5)$ を示すことを確認できる(11)(12). しかし、構造の単 純性に起因して格子熱伝導度が 10 Wm-1K-1 にも達してし まい、結果として、 $B\sim0.016$, ZT=0.07 しか得られなかっ た.

Al-Mn-Si 系 C54 相の格子熱伝導度を低減させる目的で、我々は、構成元素の Mn を 5d 遷移金属で部分置換する方法を選択した。ギャップ内に不純物準位が形成されると、ゼーベック係数の値が著しく低下することから、クラスター計算を用いて、Mn を置換した際にギャップ内に不純物準位を形成しない 5d 遷移金属元素を特定した $^{(12)}$. その結果、Ru および Re による Mn 置換により目的を達成できることを見出した。実際に、これらの元素を用いて Mn を部分置換した結果、電子物性にほとんど影響を与えないまま、3 at $^{'}$ Ru + 3 at $^{'}$ Re の導入により Al-Mn-Si 系 C54 相の格子熱伝導度を、室温で、2.9 Wm $^{-1}$ K $^{-1}$ にまで低減することに成功した $^{(12)}$. また、無次元性能指数 ZT の値は、A1 $^{'}$ 210 Mn $^{'}$ 220 Re 230 Ke 230 において約0.38にまで増大した.

Al-Mn-Si % C54相では、格子熱伝導度の低下を通して ZT を増大させることに成功したが、残念ながら、ZT>1 を達成することができなかった。この理由について考察した結果、電子構造計算においてバンドギャップが過大評価されていたことが原因であると判断した。

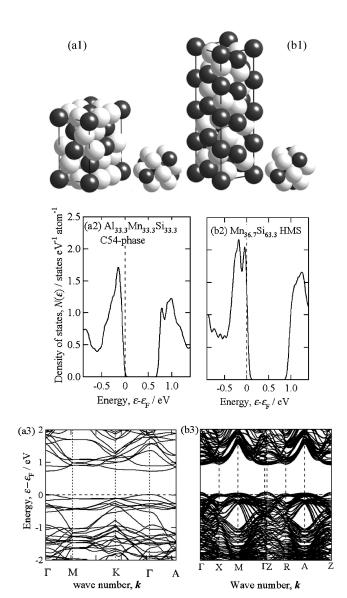


図 2 (a) Al-Mn-Si C54 相と(b) 高マンガンシリサイドの(1) 結晶構造と Mn 中心配位クラスター、(2) 電子状態密度、および、(3) エネルギーと運動量の分散関係、結晶構造において、色の濃い原子がMn であり、色の薄い原子が Al あるいは Si である。高マンガンシリサイドには 2 つの副格子があり、その比によって構造 (c 軸長) が変化する (14) ここでは、おおまかな結晶構造を説明するために、最も簡単な Mn_4Si_7 を示した。また、電子構造は、若干複雑な $Mn_{11}Si_{19}$ で計算した。

図3に示したゼーベック係数の計算値と測定値から、高温において測定値の方が計算値よりもゼーベック係数の絶対値が小さくなることがわかる。昇温に伴うゼーベック係数の低下は、電子ホール対励起により生じていることは間違いなく、この結果は、バンドギャップの幅が計算で再現できていないことを明瞭に示している。AlとSiが同じサイトに混在しているにも係わらずAlとSiのサイトを固定してバンド計算を行ったことを考慮すると、計算と実験の不一致は、計算において化学的不規則性を無視したことにあると考えられ

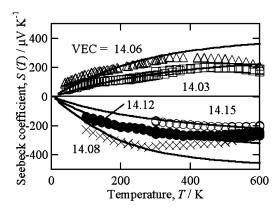


図3 (a) Al-Mn-Si 系 C54 相のゼーベック係数の測定値(マーカー) と計算値(実線). 低温では一致しているが、高温では測定値の絶対値が小さくなっている. なお、図中の VEC は Mn 原子当りの価電子数を示している $^{(12)}$.

る.この化学的不規則性に関連して,バンド単近傍に電子準位が形成することで,電子ホール励起が低温から生じ, *ZT* の増大が妨げられたと判断する.

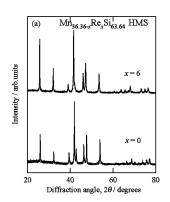
4. 高マンガンシリサイド(MnSiy, $\gamma = 1.73 \sim 1.75$)

 $Mn_{36.4}Si_{63.6}(MnSi_{1.75})$ の組成近傍で単相が得られる高マンガンシリサイド (Higher Manganese Silicide. 以下,HMS相とする)は, Si_2Ti 型 C54相とともに,チムニーラダー相 $^{(13)}$ (14)に分類される。図 2に示すように,良く似た局所構造を有していることから,電子構造も似た特徴を示す.大変重要なことであるが,HMS相には,Al-Mn-Si 系 C54相に存在していた化学的不規則性が存在していない.この特徴を反映して,バンド計算で得られたギャップ幅で電子物性が良く説明できる.

熱電材料にふさわしい電子構造を反映して、HMS 相は大きなゼーベック係数と金属的な電気伝導度を呈し、結果として、ZT=0.46を示すp型材料になることが、すでに、報告されていた $^{(15)(16)}$ 我々は、Al-Mn-Si C54 相で成功した手法を使って格子熱伝導度を低下させる余地があり、HMS 相でZT>1.0が実現できる可能性が高いと判断した.

HMS 相の格子熱伝導度の低減のために、Al-Mn-Si C54 相で成功した Mn の Re 置換を利用した。なお、Re の固溶限は 2 at%程度であるが、我々は、単ロール液体急冷法を用いることで、10 at%Re までの過飽和固溶体を作製可能であることを見いだした。しかも、その分解温度は極めて高く、焼結に用いる930 C では非平衡状態を維持でき、結果として、バルク試料も作製可能になった(17).

HMS 相中の Mn を Re で置換すると、格子熱伝導度は Re 濃度の増加に伴い著しく減少する。ただし、小さいながらも電子物性に影響を及ぼす不純物準位が形成されるらしく、Re 濃度の増大に伴い、ゼーベック係数の絶対値と電気抵抗が若干低下する。最もバランスよく ZT が増大する組成



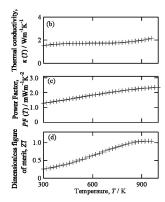


図 4 (a) $Mn_{36.4}Si_{63.6}$ と $Mn_{30.4}Re_{6.0}Si_{63.6}$ で得られる高マンガンシリサイドの X 線回折パターンと, $Mn_{30.4}$ $Re_{6.0}Si_{63.6}$ で観測された(b) 熱伝導度 κ , (c) 出力 因子 PF, および, (d) 無次元性能指数 $ZT^{(17)}$.

 $Mn_{30.4}Re_{6.0}Si_{63.6}$ では、格子熱伝導度が $Mn_{36.4}Si_{63.6}$ の40%低度にまで低下し、920 K において、ZT=1.04(A=1.86,B=0.56) を示すことを明らかにした。図 4(a) に $Mn_{36.4}Si_{63.6}$ と $Mn_{30.4}Re_{6.0}Si_{63.6}$ の粉末 X 線パターンを、図 4(b) ~(d) に $Mn_{30.4}Re_{6.0}Si_{63.6}$ で観測された熱伝導度、出力因子、および、ZT を温度の関数として示す。熱電物性のキャリア濃度依存性および温度依存性に関するより詳細な情報は文献(17)を参照していただきたい。

この結果は、電子構造に対する条件(a)-(c), および、構成元素の部分置換により格子熱伝導度を電子物性に影響を与えずに低下させる手法が、高性能熱電材料を創製するために極めて有効であることを示している.

5. さらなる高性能化を目指した取り組み

本節では、より大きなZTを示す材料を簡単に見つけられるように、(g)非調和振動が顕著になり格子熱伝導度を著しく低下させる条件について議論する.

非調和振動は,原子間ポテンシャルの形状が一般的材料と比較して浅い場合に顕著になるであろう.酸化物やカルコゲナイドに代表される,金属一非金属化合物では,共有結合性,イオン結合性,分子間力結合が混在することで,固体内において原子間結合に強い方向性を持つ場合が多く,このような特徴から特定の元素間りにおいてポテンシャルが浅くなりやすい傾向を示す.この特徴と,電子構造の特徴を合わせ持つ材料を探索することで,ZTの著しい増大が見込まれるであろう.実際に,近年,1を大きく上回るZTを示す固体材料が,上記の条件を満たすカルコゲナイド化合物で報告されている.例えば, $Cu_2Se^{(18)}$ や $CuGaTe_2^{(19)}$ などがその代表例である.いずれも,1Wm $^{-1}$ K $^{-1}$ を下回る格子熱伝導度で特徴づけられており,上記の考察が正しいことを示している.また,最近では,SnSeにおいて0.4Wm $^{-1}$ K $^{-1}$ 以下の格子熱伝導度と2を超えるZTが報告されている $^{(20)}$.

我々は、この考え方を利用して、現在、新しい熱電材料を

開発する取り組みを行っている. まだ, 予備的な実験の段階 ではあるが、電子構造の条件(a)から(c)、および、構成元素 の条件を用いて、材料を探索し、In₂S₃やその他のいくつか の材料系において、高性能熱電材料が得られる可能性を見い だしている. 実際に、 In_2S_3 を作製し、その格子熱伝導度を 評価したところ, 0.7 Wm-1K-1 程度の小さな格子熱伝導度 と, ZT>0.4 を得ている⁽²¹⁾. この結果は, 金属-非金属化合 物を利用して低格子熱伝導度の実現する材料設計指針の有効 性を示している. なお, バンド計算からは, In_2S_3 は p 型と して良い性能(ZT>1.5)を示すと予想されるが、目的のキャ リア濃度まで電子濃度を調整することには、残念ながら成功 していない.

6. まとめ

本稿では、高性能熱電材料を得るための指針を提案し、そ の提案に基づき、ZT>1.0を示す熱電材料を創製すること に成功した例として HMS 相を紹介した. さらに、より大き なZTを得るための考え方として、金属-非金属化合物の積 極的な利用を提案している. 設計指針の構築には、詳細な物 性解析や物理的な解釈を必要としたが、提案する条件は単純 であり、多くの研究者や技術者にも利用可能であると考え る. 本稿で説明する設計指針により、高性能熱電材料の開発 が著しく進展することを強く期待している.

文 献

- (1) N. F. Mott: The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Dover Publications, Inc. New York, NY, (1958).
- (2) A. F. Ioffe: Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric cooling, Infosearch limited, London, (1957).
- (3) T. Takeuchi: Mater. Trans., 50(2009), 2359-2365.
- (4) 竹内恒博:日本熱電学会誌,9(2012),27-31.
- (5) T. Takeuchi: Thermoelectrics and its Energy Harvesting, Ed. by D. Rowe, CRC press, Boca Raton, FL, (2012).
- (6) T. Takeuchi, N. Nagasako, R. Asahi and U. Mizutani: Phys. Rev. B, 74(2006), 054206.
- (7) B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens and J. R. Thompson: Phys. Rev. B, **56**(1997), 15081.
- (8) Y. Wang, B. Qiu, A. J. H. McGaughey, X. Ruan and X. Xu: J. Heat Transfer, 135(2013), 091102.
- (9) T. Takeuchi, Y. Terazawa, Y. Furuta, A. Yamamoto and M.

- Mikami: J. Elec. Mater., 42(2013), 2084.
- (10) Y. Nishino, S. Deguchi and U. Mizutani: Phys. Rev. B, 74 (2006), 115115.
- (11) T. Takeuchi, Y. Toyama, A. Yamamoto, H. Hazama and R. Asahi: Mater. Trans., 51 (2010), 1127–1135.
- (12) A. Yamamoto, H. Miyazaki and T. Takeuchi: J. Appl. Phys., **115**(2014), 023708.
- (13) D. C. Fredrickson, S. Lee, R. Hoffmann and J. Lin: Inorg. Chem., 43(2004), 6154.
- (14) Y. Miyazaki, D. Igarashi, K. Hayashi, T. Kajitani and K. Yubuta: Phys. Rev. B, 78 (2008), 214104.
- (15) Y. Miyazaki, Y. Saito, K. Hayashi, K. Yubuta and T. Kajitani: Jpn. J. Appl. Phys., **50** (2011), 035804.
- (16) V. Ponnambalama, D. T. Morelli, S. Bhattacharya and T. M. Tritt: J. Alloys Compd., 580 (2013), 598.
- (17) A. Yamamoto, S. Ghodke, H. Miyazaki, M. Inukai, Y. Nishino and T. Takeuchi: Jpn. J. Appl. Phys., 55(2016), 020301.
- (18) X. Su, F. Fu, Y.-G. Yan, G. Zheng, T. Liang, Q. Zhang, X. Cheng, D.-W. Yang, H. Chi, X.-F. Tang, Q. Zhang and C. Uher: Nature Communications, 5(2014), 4908.
- (19) T. Plirdpring, K. Kurosaki, A. Kosuga, T. Day, S. Firdosy, V. Ravi, G. J. Snyder, A. Harnwunggmoung, T. Sugahara, Y. Ohishi, H. Muta and S. Yamanaka: Adv. Mater., 24 (2012),
- (20) L. D. Zhao, S. H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis: Nature, 508 (2014), 373.
- (21) Y. X. Chen, K. Kitahara and T. Takeuchi: J. Appl. Phys., 118 (2015), 245103.

******** 竹内恒博

名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期課程修了 1996年3月

1997年4月 名古屋大学大学院工学研究科 助手

2002年11月 名古屋大学難処理人工物研究センター

2007年4月 名古屋大学エコトピア科学研究所 准教授

2014年1月 豊田工業大学 教授(現職)

専門分野:金属電子論,電子輸送現象,機能性電子材料 ◎電子構造解析を手法として,異常電子輸送現象を解明する基礎研究を行っ ている.また,基礎研究で得られた知見を利用して,熱電材料に代表され る機能性電子材料の開発に取り組んでいる.









山本晃生



Swapnil Chetan Ghodke